

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-324966

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

H05K 3/10  
B41J 2/01  
C09D 5/24  
C09D201/00

(21)Application number : 2001-125967

(71)Applicant : HARIMA CHEM INC

(22)Date of filing : 24.04.2001

(72)Inventor : GOTO HIDEYUKI  
UEDA MASAYUKI  
MATSUBA YORISHIGE  
HATA NORIAKI

## (54) METHOD FOR FORMING CIRCUIT PATTERN UTILIZING INK-JET PRINTING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for forming novel circuit pattern in which when a conductive metal paste is jetted and applied onto a substrate by utilizing an ink-jet printing method, or baked, a low-resistance and ultrafine circuit pattern can be formed with a superior adhesion and a smooth surface profile.

**SOLUTION:** When a circuit pattern of a wiring substrate is plotted by utilizing an ink-jet system as a conductive metal paste to be used, metal ultrafine particles having mean particle size of 1 to 100 nm are uniformly scattered in a resin composition, and the surface is clad with one kind or more of compounds having a group containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms as a group to be coupled with a metal element in a coordinative manner. The resin composition contains a thermosetting resin compound functioning as an organic binder, a compound having responsibility with a group containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms when heating, and at least one kind or more of organic solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3774638

[Date of registration] 24.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Said conductive metal paste which is the approach a conductive metal paste performs drawing formation of the circuit pattern of a wiring substrate, and is used using an ink jet method It is the conductive metal paste which comes to distribute the ultra-fine particle of detailed mean particle diameter to homogeneity in the resin constituent containing an organic solvent. The ultra-fine particle of said detailed mean particle diameter It is chosen as the range the mean particle diameter of whose is 1-100nm. An ultra-fine particle front face As a radical in which the metallic element contained in this ultra-fine particle and coordination-association are possible It is covered with one or more sorts of compounds which have nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom. As a minute drop with the drawing means of an ink jet method In the process which draws the circuit pattern which injects and applies and consists of spreading film of said conductive metal paste on a substrate, and the temperature at which heat curing of said thermosetting resin is made at least in the spreading film of the drawn conductive metal paste The formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes characterized by having the process to heat-treat.

[Claim 2] said resin constituent be the formation approach of the circuit pattern indicate by the nitrogen , oxygen , the component that have reactivity with the radical containing a sulfur atom , and claim 1 characterize by include the organic solvent more than a kind at least to one or more sorts of compounds which have said nitrogen , oxygen , and a radical containing a sulfur atom when it heat , the thermosetting resin component which function as an organic binder , and .

[Claim 3] The liquid which comes to distribute the ultra-fine particle covered with one or more sorts of compounds which have said nitrogen, oxygen, and a radical containing

a sulfur atom in the process which draws a circuit pattern in an organic solvent, The drawing means of each ink jet method is used for the thermosetting resin component which constitutes said resin constituent, nitrogen, oxygen, the component that has reactivity with the radical containing a sulfur atom, and the liquid containing an organic solvent. The formation approach of the circuit pattern indicated by claim 2 characterized by injecting and applying on a substrate, mixing with both liquid on a substrate, and forming the spreading film by the conductive metal paste.

[Claim 4] The formation approach of the circuit pattern indicated by claims 1 or 3 characterized by using an acid anhydride, its organic derivative, or an organic organic acid as a component which has reactivity with the radical containing said nitrogen, oxygen, and a sulfur atom.

[Claim 5] The ultra-fine particle of detailed mean particle diameter contain in a conductive metal paste be the formation approach of the circuit pattern indicate by claims 1 or 3 characterize by be the particle which consist of one kind of metal choose from the group which consist of gold , silver , copper , platinum , palladium , a tungsten , nickel , a tantalum , a bismuth , lead , an indium , tin , zinc , titanium , and aluminum , or the particle of the alloy which consist of two or more kinds of metals

[Claim 6] The formation approach of the circuit pattern further indicated in the process to heat-treat by claims 1 or 3 characterized by performing sintering of said metal particles contained in the conductive metal paste in the drawn spreading film in the temperature at which heat curing of said thermosetting resin is made at least.

[Claim 7] The organic solvent more than a kind contained during said conductive metal paste which said drawing means of an ink jet method is a drawing means of a thermal method to generate air bubbles by heating foaming and to perform the regurgitation of a drop, and is used is the formation approach of the circuit pattern indicated by claims 1 or 3 to which the boiling point is characterized by being the following whenever [ stoving temperature / of said heating foaming ].

[Claim 8] For the boiling point, the organic solvent more than a kind contained during said conductive metal paste which is a drawing means of a piezo method by which the compression for which said drawing means of an ink jet method uses a piezo-electric element performs the regurgitation of a drop, and uses is the formation approach of the circuit pattern indicated by claims 1 or 3 to which it is characterized by being below the aforementioned temperature at which heat curing of thermosetting resin is made at least.

[Claim 9] It is the formation approach of the circuit pattern indicated by claims 1 or 3 characterized by containing the resin constituent per ultra-fine particle 100 mass

section and containing said organic solvent in the range of the 50 – 300 mass section during said conductive metal paste, and containing said organic solvent in the range of the 20 – 270 mass section inside.

[Claim 10] The thermosetting resin component which is used for said resin constituent and which functions as an organic binder is the formation approach of the circuit pattern indicated by claim 3 characterized by being resin made from heat curing in which a heating polymerization is possible considering said acid anhydride, its organic derivative, or organic organic acid as a polymerization agent.

---

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of being the low impedance corresponding to digital high density wiring in a rigid and flexible printed circuit board, IC chip, a glass substrate, a ceramic substrate, etc., and more specifically forming a very detailed circuit pattern with the conductive metal paste for super-fine printing using ink jet print processes about the formation approach of the circuit pattern by the conductive metal paste of using ink jet print processes.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] as the approach of drawing and forming a circuit pattern on a printed wired board — many cases — especially, using a metal mask, apply a conductive metal paste and, subsequently it carries out [ screen-stencil and ] heat hardening — a request — low — circuit pattern formation [ \*\*\*\* ] is performed. The drawing approach of using this screen printing is widely applied to the field whose line breadth of the circuit pattern formed is not extremely narrow, and what distributed the metal powder whose mean particle diameter is 0.5–20 micrometers to the thermosetting resin constituent as a conductive metal paste to be used is usually used. Moreover, the thickness of the circuit pattern drawn is chosen as the range in which the ratio of thickness/minimum line width and an aspect ratio do not become extremely small according to the minimum line width formed.

[0003] Narrow-ization of the wiring pitch of the printed wired board carried in it with

the rapid miniaturization of an information terminal in recent years on the other hand also progresses, and, specifically, the minimum line width of the circuit pattern formed on a printed wired board and thickness also become still narrower with the finization of the circuit in a semi-conductor. For example, since the particle size of the metal powder to contain is too large relatively in case mean particle diameter will use the conventional metal paste using a metal powder 0.5 micrometers or more, if it becomes about several microns thickness, sufficient correspondence becomes impossible. Only about several microns, metal particles will be in the condition that only 2-3 pieces exist, and as a result, in the thickness direction which is not depending on the case, thickness distribution may be relatively large, and, specifically, may become remarkable [ the variation in conductivity ] in it. In addition, only in some, metal particles also become the factor by which conductivity is spoiled greatly, when it does not exist and a defect arises in contact of particles partially.

[0004] Moreover, in order to hold a desired mechanical strength, there is a limit in the thin film-ization and there is a limitation also in the width of face between adjacent circuits on the metal mask itself used for screen-stencil, and its structure naturally according to the thickness of the metal mask itself. For example, in case it aims at that spacing between circuits mounts high-density electronic parts 0.3mm or less, it becomes difficult to draw the circuit pattern using screen printing with high repeatability. By the approach of carrying out the regurgitation of the metal paste to it using the drawing method, nozzle, or needle of an ink jet method, since direct writing is performed using the minute liquid drop-like metal paste which \*\*\*\*, it depends for the minimum line width which can draw, and the minimum interval between circuits only on the liquid drop-like amount of metal pastes applied by injecting. Therefore, if the liquid drop-like metal paste which \*\*\*\* is made minuter, it becomes possible to apply only to the alternative very narrow range, for example, spacing between circuits can apply also to production of a high-density circuit pattern 0.3mm or less.

[0005] In addition, if the method of drawing an ink jet method is used, also in case the thing which has a complicated circuit pattern configuration, for example, the thin line breadth section and a large solid printing field, is intermingled, since it is determined only in the liquid drop-like amount of metal pastes applied to per unit area, theoretically, the thickness becomes possible [ also attaining the homogeneity of high thickness ]. In addition, since the particle size of the metal powder to contain is too large relatively like the time of using the screen printing mentioned above when the conventional metal paste with which mean particle diameter will use a metal powder 0.5 micrometers or more if it becomes about several microns thickness is used also in

that case, sufficient correspondence becomes impossible.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] that is, the time of using the method of drawing an ink jet method for formation of a circuit pattern — the high drawing — when fully demonstrating resolution, it is necessary to consider as what also has a particle size of the metal powder to contain detailed enough as a conductive metal paste to be used. For example, it is necessary to use the thing containing an ultra-fine particle with very small particle diameter as a conductive metal paste to be used.

[0007] What distributed to colloid the ultra-fine particle 10nm or less prepared using gas evaporation as an ultra-fine particle with very small particle diameter and one of the manufacture approaches of the ultra-fine particle whose mean particle diameter is 100nm or less at least, and its manufacture approach are indicated by JP,3-34211,A. Moreover, what distributed to colloid the ultra-fine particle whose mean particle diameter is several nm — about 10nm of numbers, and its manufacture approach are indicated by JP,11-319538,A using the reduction depositing method for using an amine compound for reduction. In order that the ultra-fine particle of the mean particle diameter of several nm indicated by this JP,11-319538,A etc. — about 10nm of numbers may maintain a colloidal state, that front face is covered with macromolecule resin etc.

[0008] Also when such mean particle diameter used 1-100nm and the metal paste with which it consists of very fine metal particles and it considers as detailed line breadth and the thin thickness corresponding to it, it becomes possible to reduce sharply the heterogeneity of the thickness resulting from the particle diameter of the metal particles used theoretically. To use the conductive metal paste containing the ultra-fine particle whose mean particle diameter is several nm — about 10nm of numbers for the method of drawing an ink jet method at formation of a circuit pattern taking advantage of this advantage is desired. If it puts in another way, it considers as the conductive metal paste containing the ultra-fine particle of a gestalt suitable for using for the method of drawing an ink jet method, and development of the formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes using it is desired.

[0009] general — the mean particle diameter of several nm — a number — boiling an about 10nm ultra-fine particle markedly rather than the melting point, and sintering at low temperature. (for example, if it being silver 200 degrees C) is known. This low temperature sintering is because it originates in this surface diffusion and extension of the interface between particles is made, as a result of becoming so large that the rate of occupying in the whole high atom of the energy state which exists in a particle

front face becomes large and surface diffusion of a metal atom cannot ignore in a metaled ultrafine particle, if that particle diameter is fully made small, and sintering is performed. On the other hand, also [ near the room temperature ], this property will produce the phenomenon of forming floc, if surface [ of an ultra-fine particle / both ] contacts directly. The aforementioned floc formation becomes the factor which spoils the homogeneous improvement effectiveness of thickness attained as a result of a very detailed metal particle's forming a dense restoration condition. Furthermore, if the structure which formed floc partially beforehand mixes the effectiveness of having attained desired conductivity, as a whole by forming a dense restoration condition, it will become the cause it becomes impossible to attain a dense restoration condition with high repeatability.

[0010] In addition, on a metaled ultrafine particle front face, not only the surface diffusion of a metal atom is more active than the usual regulus front face, but chemical reactivity is increasing, for example, if put to oxygen, scaling will advance more promptly. In that case, the advantage of the low temperature sintering in a metaled ultrafine particle front face is spoiled, and will not be in the condition that sintering between ultrafine particles can be attained without heat-treatment required to eliminate the effect of the oxide film formed by scaling at comparatively high temperature. Therefore, depending on some of oxide film formed, it becomes the factor which produces conductive variation.

[0011] In case the conductive metal paste containing an ultra-fine particle is especially injected and applied using the ink jet method, the homogeneity of the amount of ultra-fine particles contained in the detailed drop breathed out is indispensable. That is, the ultra-fine particle contained during a conductive metal paste serves as requirements also with indispensable it being also in the condition distributed by homogeneity in the distributed solvent. While holding in the container which is specifically attached to the ink jet printer head to be used, the coagulative separation of an ultra-fine particle arises, or needs to control phenomena, such as producing sedimentation. moreover, it comes out at the tip of a regurgitation nozzle of an ink jet printer head etc. not to mention the situation where the lump of the ultra-fine particle which is mentioned above and which carried out floc formation adheres not arising. Development of the formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes using the conductive metal paste containing an ultra-fine particle which can avoid peculiar fault in case the ink jet method described above is used, are the homogeneity of high thickness, in addition can also attain good conductivity is desired.

[0012] This invention is what solves the aforementioned technical problem. The purpose of this invention Floc formation of the ultra-fine particle contained using an ultra-fine particle as a conductive medium which constitutes a conductive metal paste also when it is kept, Or when the conductive metal paste which distributes this ultra-fine particle to homogeneity is injected applied and is calcinated on a substrate using ink jet print processes, controlling sedimentation, the adhesion force is good and the shape of surface type is smooth. Moreover, it is in offering the formation approach of a circuit pattern which can form a low resistance and overly detailed circuit pattern of using new ink jet print processes.

[0013]

[Means for Solving the Problem] That this invention persons should solve the aforementioned technical problem, as a result of advancing research wholeheartedly, as a conductive medium which constitutes a conductive metal paste When using the ultra-fine particle whose mean particle diameter is 1-100nm, in case the conductive metal paste itself is prepared Although the stable colloidal state is desirable when improving coherent one-proof If the molecular layer which is contributing to maintenance of said colloidal state and which covers a metaled ultrafine particle front face remains as it is in case heat hardening of the thermosetting resin contained as a binder component is carried out It found out that the welding of the contact interface based on sintering of whenever [ low-temperature ] between [ of an indispensable metal ] ultrafine particles when attaining the outstanding conductivity received inhibition. As a result of advancing further research and examination based on this knowledge, while preparing the conductive metal paste itself and keeping it near the room temperature When preparing the molecular layer which contributes to maintenance of the stable colloidal state and which covers a metaled ultrafine particle front face and, carrying out heat hardening of the thermosetting resin of a cold cure mold on the other hand If it is the configuration which can remove effectively the molecular layer which covers said front face By the thermosetting resin (organic binder) component which carried out heat hardening in proper temperature Holding the smooth nature of the shape of surface type by using the ultra-fine particle which has an adhesive property with enough substrates and is distributed to homogeneity at colloid, and the advantage of the overly detailed circuit drawing nature by the ink jet method It found out that the conductivity given to the thin film circuit pattern formed was fully high, and it was possible to also keep the repeatability high.

[0014] Namely, the formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes of this invention Said conductive metal paste which is the approach a



conductive metal paste performs drawing formation of the circuit pattern of a wiring substrate, and is used using an ink jet method. It is the conductive metal paste which comes to distribute the ultra-fine particle of detailed mean particle diameter to homogeneity in the resin constituent containing an organic solvent. The ultra-fine particle of said detailed mean particle diameter is chosen as the range the mean particle diameter of whose is 1–100nm. An ultra-fine particle front face As a radical in which the metallic element contained in this ultra-fine particle and coordination-association are possible. It is covered with one or more sorts of compounds which have nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom. As a minute drop with the drawing means of an ink jet method. In the process which draws the circuit pattern which injects and applies and consists of spreading film of said conductive metal paste on a substrate, and the temperature at which heat curing of said thermosetting resin is made at least in the spreading film of the drawn conductive metal paste. It is the formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes characterized by having the process to heat-treat. The thermosetting resin component on which said resin constituent functions as an organic binder in that case, and when it heats, it is desirable the component which has reactivity with the radical which contains the nitrogen, oxygen, and a sulfur atom to one or more sorts of compounds which have said nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom, and that the organic solvent more than a kind is included at least.

[0015] Furthermore, the liquid which comes to distribute the ultra-fine particle covered with one or more sorts of compounds which have said nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom in the process which draws a circuit pattern in an organic solvent, The drawing means of each ink jet method is used for the thermosetting resin component which constitutes said resin constituent, nitrogen, oxygen, the component that has reactivity with the radical containing a sulfur atom, and the liquid containing an organic solvent. It can inject and apply on a substrate, it can mix with both liquid on a substrate, and can also consider as the formation approach of the circuit pattern characterized by forming the spreading film by the conductive metal paste. In addition, it is desirable to use an acid anhydride, its organic derivative, or an organic organic acid as a component which has reactivity with the radical containing said nitrogen, oxygen, and a sulfur atom.

[0016] on the other hand, the ultra-fine particle of detailed mean particle diameter contain in a conductive metal paste can be consider as the formation approach of the circuit pattern characterize by be the particle which consist of one kind of metal choose from the group which consist of gold, silver, copper, platinum, palladium, a

tungsten, nickel, a tantalum, a bismuth, lead, an indium, tin, zinc, titanium, and aluminum, or the particle the alloy which consist of two or more kinds of metals.

[0017] Moreover, sintering of said metal particles contained in the conductive metal paste in the spreading film further drawn in the process heat-treated in the temperature from which heat curing of said thermosetting resin is made at least by the formation approach of the circuit pattern of this invention can also be performed, and it is desirable.

[0018] For example, said drawing means of an ink jet method generates air bubbles by heating foaming, it is a drawing means of a thermal method to perform the regurgitation of a drop, and the boiling point can consider the organic solvent more than a kind contained during said conductive metal paste to be used as the formation approach of the circuit pattern characterized by being the following whenever [stoving temperature / of said heating foaming]. Or by compression for which said drawing means of an ink jet method uses a piezo-electric element, it is a drawing means of a piezo method to perform the regurgitation of a drop, and the boiling point can also consider the organic solvent more than a kind contained during said conductive metal paste which uses as the formation approach of the circuit pattern characterized by being below the aforementioned temperature at which heat curing of thermosetting resin is made at least.

[0019] Preferably, during said conductive metal paste used for formation of a circuit pattern, the resin constituent per ultra-fine particle 100 mass section and containing said organic solvent is contained in the range of the 50 – 300 mass section, and, as for said organic solvent, it is desirable to be contained in the range of the 20 – 270 mass section inside.

[0020] As for the thermosetting resin component which functions as an organic binder used for said resin constituent by the formation approach of the circuit pattern of this invention, for example, it is more desirable that it is resin made from heat curing in which a heating polymerization is possible considering said acid anhydride, its organic derivative, or organic organic acid as a polymerization agent.

[0021]

[Embodiment of the Invention] The formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes of this invention for below is explained more to a detail.

[0022] The formation approach of the circuit pattern of this invention the main application Drawing with repeatability high in conventional screen printing and dispensing print processes [which was not easy] Using minimum dot-like printing, by the low impedance corresponding to digital high density wiring And since it is the

object for super-fine printing used for very detailed circuit formation and formation of junction between layers, The mean particle diameter is chosen as the range of 1-100nm according to the line breadth of super-fine printing which the ultra-fine particle contained as a conductive medium makes a target, and the thickness after heat hardening. Preferably, mean particle diameter is chosen as the range of 2-10nm.

[0023] Thus, if metal particles contact even if it is in the condition dipped into the distributed solvent, in case a very detailed ultra-fine particle is used, when each ultra-fine particle adheres, condensation is caused and such floc is not suitable for super-fine printing which this invention makes the purpose. In order to prevent condensation of these particles, the enveloping layer by low-molecular is prepared in the front face of an ultra-fine particle, and what is in the condition of having distributed in the solution which dissolves a thermosetting resin component is used.

[0024] in addition, in the formation approach of the circuit pattern of this invention, in case heat hardening of the thermosetting resin component to contain be carry out about the conductive metal paste applied on the substrate, that from which the oxide film be in the condition of not exist substantially, on the surface of the ultra-fine particle be use so that the welding in the ultra-fine particles contain as a conductive medium and the contact interface of those may be start. The front face of the ultra-fine particle itself is considering as the condition of having been covered with the metallic element contained in this ultra-fine particle although an oxide film's does not specifically exist, and one or more sorts of compounds which have the radical which contains nitrogen, oxygen, and a sulfur atom as a radical in which coordination-association is possible, and an ultra-fine particle makes each other the condition that the surface of metal does not contact directly.

[0025] In case the compound used for covering of this front face forms a metallic element and coordination-association, nitrogen, oxygen, and the radical that has a lone-pair electrons on a sulfur atom are used, and the amino group is mentioned as a radical which contains a nitrogen atom. Moreover, as a radical containing a sulfur atom, a sulfanyl group ( $-SH$ ) and the sulfane diyl radical ( $-S-$ ) of a sulfide mold are mentioned. Moreover, as a radical containing an oxygen atom, a hydroxy group and the oxy-radical ( $-O-$ ) of an ether mold are mentioned.

[0026] Alkylamine can be mentioned as a representative of the compound which has an available amino group. In addition, it is in the condition in which a metallic element and coordination-association were formed, that from which it is not desorbed is suitable for this alkylamine, and, specifically, the range of 60 degrees C or more and the thing which becomes 100 degrees C or more preferably have the boiling point

desirable [ alkylamine ] in the usual storage environment and the range which does not amount to 40 degrees C. However, in case sintering and alloying are performed, it is required for seceding from a front face promptly to be possible, and the range where the boiling point does not exceed 300 degrees C, and the thing used as the range of 250 degrees C or less are usually desirable at least. For example, as alkylamine, C4-C20 are used, the alkyl group is chosen as the range of C8-C18 still more preferably, and what has an amino group at the end of an alkyl chain is used. for example, in case the alkylamine of said range of C8-C18 has thermal stability and is kept at a room temperature etc. so highly [ the vapor pressure ], it is easy to maintain and control in the range of a request of content — etc. — it is suitably used from the field of handling nature. Although the thing of a primary-amine mold shows [ a higher binding affinity ] and is generally desirable when forming this coordination-association, the compound of a secondary-amine mold and a tertiary-amine mold is also available. Moreover, the compound which participates in association also has two or more approaching available amino groups, such as 1, 2-diamine mold, 1, and 3-diamine mold. [0027] Moreover, an alkane thiol can be mentioned as a representative of the compound which has an available sulfanyl group (—SH). In addition, what is not specifically desorbed from this alkane thiol in the usual storage environment and the range which does not amount to 40 degrees C where a metallic element and coordination-association are formed is suitable, and the range of 60 degrees C or more and the thing which becomes 100 degrees C or more preferably have the desirable boiling point. However, in case sintering and alloying are performed, it is required for seceding from a front face promptly to be possible, and the range where the boiling point does not exceed 300 degrees C, and the thing used as the range of 250 degrees C or less are usually desirable at least. For example, as an alkane thiol, C4-C20 are used, the alkyl group is chosen as the range of C8-C18 still more preferably, and what has a sulfanyl group (—SH) at the end of an alkyl chain is used. for example, in case the alkane thiol of said range of C8-C18 has thermal stability and is kept at a room temperature etc. so highly [ the vapor pressure ], it is easy to maintain and control in the range of a request of content — etc. — it is suitably used from the field of handling nature. Generally, although the thing of a first-class thiol mold shows [ a higher binding affinity ] and is desirable, the compound of the second class thiol mold and the third class thiol mold is also available. Moreover, what participates in association has two or more available sulfanyl groups (—SH), such as 1 and 2-dithiol mold.

[0028] Moreover, alkane diol can be mentioned as a representative of the compound

which has an available hydroxy group. In addition, what is not specifically desorbed from this alkane diol in the usual storage environment and the range which does not amount to 40 degrees C where a metallic element and coordination-association are formed is suitable, and the range of 60 degrees C or more and the thing used as the range of 100 degrees C or less usually have the desirable boiling point. However, in case sintering and alloying are performed, it is required for seceding from a front face promptly to be possible, and the range where the boiling point does not exceed 300 degrees C, and the thing used as the range of 250 degrees C or less are usually desirable at least. For example, that to which two or more hydroxy groups, such as 1 and 2-diol mold, participate in association is more suitably available.

[0029] In addition, in the formation approach of the circuit pattern of this invention, the thermosetting resin component which functions on the conductive metal paste to be used as an organic binder contains as an indispensable component. When this thermosetting resin component heated and hardens the applied conductive metal paste, it has the function which gives the contact between ultra-fine particles included, and the adhesive property over a substrate. Therefore, the organic binder and thermosetting resin which are used for a common conductive metal paste can be used. For example, it is good to choose one or more kinds of resinous principles by which sufficient hardening is made, and to use them by heat-treatment at this temperature from the thermosetting resin component illustrated below, according to heating and curing temperature made into a target. Specifically as thermosetting resin, phenol resin, an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, vinyl ester resin, diallyl phthalate resin, oligoester acrylate resin, xylene resin, bismaleimide triazine resin, furan resin, a urea resin, polyurethane resin, melamine resin, silicon resin, etc. can be mentioned. Also in case phenol resin and an epoxy resin carry out overly detailed circuit formation, its adhesion is good, and since hardened material physical properties are also suitable for a conductive paste, of course, they are especially, more desirable as a resinous principle used for this invention.

[0030] although the content of these thermosetting resin component is what should be suitably chosen according to the whole ultra-fine particle volume and the ratio of the opening which exists between the particle — usually — per ultra-fine particle 100 mass section and 1 – 30 mass section — it is good preferably to choose it as the range of 3 – 20 mass section. the thermosetting resin which functions as this organic binder — in addition, the component which has reactivity with the radical which contains that nitrogen, oxygen, and a sulfur atom to one or more sorts of compounds which have the nitrogen which forms the molecular layer which covers the front face

of said ultra-fine particle when it heats, oxygen, and a radical containing a sulfur atom, for example, an organic acid anhydride, its derivative, or an organic acid — an acid anhydride or an acid-anhydride derivative is made to contain preferably

[0031] This nitrogen, oxygen and the component that has reactivity with the radical containing a sulfur atom, for example, an acid anhydride, and an acid-anhydride derivative are used in order to remove the adhesion layer with a metallic element and the compound which has nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom as a radical in which coordination-association is possible which mainly covers the front face of an ultra-fine particle mentioned above. That is, when it heats, as a result of reacting with the nitrogen in the compound which forms the adhesion layer near a room temperature, oxygen, and the radical containing a sulfur atom, after the reaction, it becomes difficult [ said nitrogen oxygen, and the radical containing a sulfur atom ] to form a surface metal atom and coordination-association in an ultra-fine particle front face, and removal is made as a result. This removal function is not demonstrated until it ends spreading film formation of a conductive metal paste, but it is demonstrated for the first time in the heating process in which heat curing of the thermosetting resin component to contain is performed after that. In addition, the acid anhydride or acid-anhydride derivative which the thermosetting resin used contains for this application in an epoxy resin may serve as the curing agent. In that case, in the case of heat curing, this acid anhydride or an acid-anhydride derivative reacts with the compound which has said nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom, for example, an amine compound, thiol compounds, a diol compound, etc., and is consumed also as a curing agent to an epoxy resin etc. besides being used in order to form an amide, thioester, and ester. Therefore, it is good to add exceeding the addition which becomes settled according to total of the end amino group contained in the above-mentioned amine compound, thiol compounds, a diol compound, etc., a sulfanyl group ( $-SH$ ), and a hydroxy group. In addition, for example, in order that the end amino group of an amine compound may also react with an epoxy resin etc., the content of this acid anhydride or an acid-anhydride derivative is chosen suitably, also taking classes, such as alkylamine to be used, the class of thermosetting resin further used according to that content, and its reactivity into consideration.

[0032] Therefore, at the time of heat hardening [ as opposed to said thermosetting resin component for the compound which covers an ultra-fine particle front face ], it is made to react with the component which has reactivity with the radical which contains said nitrogen, oxygen, and a sulfur atom in addition to thermal balking, for example, an acid anhydride, and an acid-anhydride derivative, the enveloping layer

which starts efficiently is eliminated, and an ultra-fine particle enables direct contact mutually. Consequently, with hardening of a thermosetting resin component, sintering at the low temperature which is the special feature of the ultra-fine particle itself advances, as a whole, a metal particle is in the condition with which it was filled up densely, the welding by sintering can be attained, and the precise network-like flow path formed gives good conductivity.

[0033] As long as the aforementioned reactivity is shown, the organic acid anhydride used, its derivative, or especially an organic acid is not limited. As an available organic acid, for example, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, The straight chain or the branched saturation carboxylic acids of C1-C10, such as a hexanoic acid and octylic acid, And an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, a benzoic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as a sorbic acid, and oxalic acid, a malonic acid, In addition to various carboxylic acids, such as dibasic acids, such as a sebacic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, it replaces with a carboxyl group. A phosphoric-acid radical ( $-O-P(O)_2$ ) Or the organic acid of others which have a sulfonic group ( $-SO_3H$ ), such as phosphoric ester and a sulfonic acid, can be mentioned.

[0034] moreover, as a derivative of the organic acid anhydride which can be used suitably, or an acid anhydride Phthalic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid, Aromatic series acid anhydrides, such as ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate) and glycerol tris (anhydrotrimellitate), A maleic anhydride, a succinic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, An anhydrous methyl NAJIKKU acid, an alkenyl succinic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, Aliphatic series acid anhydrides, such as annular aliphatic series acid anhydrides, such as methyl hexahydro phthalic anhydride and a methyl cyclohexene tetracarboxylic acid anhydride, the Pori adipic-acid anhydride, the Pori azelaic-acid anhydride, and the Pori sebacic-acid anhydride, can be mentioned. Also in this, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, methyl hexahydro phthalic anhydride, and these derivatives are suitably used from having moderate reactivity to the end amino group of an amine compound etc. also in the heating curing temperature low in comparison which this invention makes the purpose, for example.

[0035] In the formation approach of the circuit pattern of this invention, the conductive metal paste to be used Although heat hardening processing is performed after spreading, in case [ that ] it applies The ultra-fine particle which prepared the enveloping layer of a molecule in said front face The resin constituent of a solution

configuration, In namely, when [ the thermosetting resin component which functions as the above-mentioned organic binder, when it heats ] It should distribute to homogeneity in it by using as a dispersion-medium object nitrogen, oxygen and the component that has reactivity with the radical containing a sulfur atom, for example, an organic acid anhydride, its derivative or an organic acid, and the solution that contains the organic solvent more than a kind at least. In case the organic solvent used in that case prepares a resin constituent, it has a function as the solvent, and the organic solvent which is not eluted in the adhesion layer of compounds, such as an amine compound which has covered the front face of an ultra-fine particle to be used, is used suitably.

[0036] Although the thing of a different class can also be used for the organic solvent used for two sorts of these applications, it is desirable to use the same organic solvent. In addition, although the class is not limited as long as it can use for two sorts of aforementioned applications, solubility, such as the compound which forms the adhesion layer on the surface of an ultra-fine particle, for example, alkylamine etc., is too high, and it is desirable to choose not the solvent that has a high polarity to which the adhesion layer on the front face of an ultra-fine particle disappears but a nonpolar solvent, or a low polar solvent. In addition, by the formation approach of the circuit pattern of this invention, it is desirable after spreading to have thermal stability in extent which this organic solvent can transpire a conductive metal paste comparatively promptly in the temperature which performs heat hardening, and does not cause a pyrolysis etc. in the meantime. Moreover, in case detailed Rhine is formed, in order to use the ink jet method and to inject and apply a conductive metal paste as a minute drop in the process of the spreading, it is also necessary to maintain in the suitable liquid viscosity range for the above regurgitation. if the field of the handling nature is taken into consideration, near a room temperature, it will not transpire easily — comparatively — alike — quantity — boiling point nonpolar solvent or low polar solvent, for example, a terpeneol, a mineral spirit, a xylene, toluene, ethylbenzene, a mesitylene, etc. can use suitably, and can use a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, a cyclohexane, cyclooctane, etc. further.

[0037] Therefore, the content of this organic solvent is made to choose it as amounts, such as said thermosetting resin component which it should dissolve, an organic acid anhydride, its derivative, or an organic acid. During said conductive metal paste used for formation of a circuit pattern, the resin constituent per ultra-fine particle 100 mass section and containing said organic solvent is contained in the range of the 50 – 300 mass section, and, as for said organic solvent, it is usually desirable in that case,



to be contained in the range of the 20 - 270 mass section inside. This resin constituent can also contain a curing agent, a hardening accelerator, and the addition component of which others are further used widely as a thermosetting resin component the above-mentioned thermosetting resin and if needed. For example, the thermosetting resin in which a heating polymerization is possible is desirable as a polymerization agent (curing agent) using an organic acid anhydride or its derivative.

[0038] The ultra-fine particle of detailed mean particle diameter contained in a conductive metal paste can choose suitably the particle which consists of one kind of metal chosen from the group which consists of gold, silver, copper, platinum, palladium, a tungsten, nickel, a tantalum, a bismuth, lead, an indium, tin, zinc, titanium, and aluminum, or the particle of the alloy which consists of two or more kinds of metals according to the purpose in that case. For the usual purpose, the particle which consists of metals which are excellent in the electrical conductivity of itself, such as gold, silver, copper, and platinum, is used in many cases. In addition, in case an alloy particle is used and what has the melting point of this alloy higher than the heat-curing temperature of a thermosetting resin component is usually used, the effectiveness of this invention is demonstrated.

[0039] By the formation approach of the circuit pattern of this invention, it injects and applies so that it may become the pattern configuration which targets the conductive metal paste containing these components on a substrate as a minute drop using the ink jet method. The pitch diameter of the dot applied is chosen as the range of 10-20 micrometers, corresponding to target minimum line width and Rhine spacing, and it combines with selection of the pitch diameter of this dot, and said minute amount of drops becomes settled naturally. That is, in case the regurgitation of the minute drop is carried out using the ink jet method, in order to be dependent on the engine performance of the ink jet printer head itself to be used, the printer head which suits the amount of drops made into the purpose is chosen and used for the minute amount of drops. For example, in case the amount of average drops is made into the range of 2-100pl, the nozzle bore for regurgitation is made to correspond to it, and is chosen suitably.

[0040] in addition, the conductive metal paste which forms the spreading film, although it comes out into a resin constituent beforehand not to mention the ability to take the gestalt which draws using the ink jet method after considering as the conductive metal paste which comes to distribute the ultra-fine particle of detailed mean particle diameter to homogeneity For example, it is also possible to divide into the liquid which distributed the ultra-fine particle in the organic solvent, and the liquid

containing the component which constitutes other resin constituents, to apply these 2 liquid separately as a minute drop, to mix with both liquid, and to consider as the spreading film of a conductive metal paste. In case the conductive metal paste coating film forming method of this 2 liquid hybrid model is used, alignment control of the nozzle for the regurgitation of each ink jet printer head to be used is performed so that dense contact and superposition of both drops may be attained. moreover, the amount of drops of both liquid comes out in the condition that mixing was made, not to mention adjusting so that each component may serve as a content ratio considered as a request. Then, it heats and heat curing of a heat-curing resinous principle, and the low temperature sintering and welding between ultra-fine particles serve as substantially the time of using the conductive 1 liquid type metal paste mixed beforehand with the same thing.

[0041] In addition, in case the conductive metal paste of this 2 liquid hybrid model is used, in order to inject and apply separately the liquid which distributed the ultra-fine particle in the organic solvent, and the liquid containing the component which constitutes other resin constituents, it is necessary to choose each liquid viscosity as the range which can attain the proper regurgitation. When the amount of the organic solvent contained in each depending on the case is totaled, as compared with the amount of the organic solvent in the conductive 1 liquid type metal paste mixed beforehand, it may increase more, but in order to reduce to the content ratio of the organic solvent which becomes suitable in the heating process of under spreading film formation or after spreading film formation, and the back in that case, it is desirable to establish the process which transpires an organic solvent.

[0042] Moreover, there are two, the thermal method which carries out the regurgitation of the ink using heating foaming (bubble), and the piezo method which performs the regurgitation of ink using a piezoelectric device, in the ink jet printer head to be used, and any approach of said thermal method and a piezo method can be used for drawing by dot-like injection and spreading of the metal particle paste to be used by the formation approach of the circuit pattern of this invention. Depending on the method of the ink jet printer head to be used, it is necessary to prepare the liquid viscosity of the conductive metal paste to be used for example, the addition of an organic solvent is adjusted, and it is desirable the range of 0.5 – 30 Pa-s and to choose the last liquid viscosity as the range of 1 – 5 Pa-s preferably. Moreover, when using a thermal method, the boiling point needs to choose an organic solvent lower than whenever [ stoving temperature / of a thermal method ] as the organic solvent in which heating foaming (bubble) is possible, and a concrete target.

[0043] In the formation approach of the circuit pattern of this invention The conductive metal paste which chose the presentation which suits in case the ink jet method described above is used By putting into the liquid pool (container) of an ink jet printer head, applying the shape of detailed Dodd described above, and making it each dots overlap mutually Desired minimum line width to the pattern of the large range does not depend on the configuration of a pattern, but circuit formation can be performed in the same precision. In addition, it also has the advantage which can choose thickness with a high degree of freedom by performing spreading of two or more layers also about the circuit thickness formed. Furthermore, it becomes possible to form them in the same precision into the circuit pattern produced in the same process, also in case it has the field where design thickness differs.

[0044] On the other hand, the conductive metal paste into which it is put by the liquid pool (container) of an ink jet printer head A room temperature Or in case it is kept, it sets in the range of the upper limit temperature assumed. Since the reaction with the end amino group of the organic acid anhydride described above and the compound which covers a metal particle front face etc. does not advance substantially, In the conductive metal paste of this invention, in order to carry out heat hardening of the thermosetting resin component to contain, unless it heats to predetermined temperature, molecular layers, such as an amine compound which has covered the front face of an ultra-fine particle precisely, are maintained by stability. Formation of the natural oxidation film of the front face of the ultra-fine particle which the coherent one-proof at the time of storage is maintained highly, and is based on the oxygen molecule in moisture or atmospheric air is also controlled by the operation. In addition, the contained ultra-fine particle produces the variation in distributed concentration neither by coagulative separation nor sedimentation, without adhering to the nozzle section for regurgitation and causing the variation in a coating liquid drop measure, since a uniform distributed condition is maintained until it is breathed out.

[0045]

[Example] Below an example is shown and this invention is more concretely explained to it. Although this example is an example of the gestalt of the best operation of this invention, this invention does not receive limitation according to this example.

[0046] (Example 1) The conductive metal paste (ink) of a silver ultrafine particle was prepared using the ultrafine particle dispersion liquid (trade name: independent distribution ultrafine particle perfect silver and Vacuum metallurgy) of the silver marketed, and the dispersion liquid of a silver particle with a mean particle diameter of 8nm which contains the dodecyl amine 15 mass section as the silver particle 100

mass section and alkylamine, and specifically contains the terpineol 75 mass section as an organic solvent.

[0047] Conductive metal ink was used as each component which forms per silver particle 100 mass section in the dispersion liquid and dispersion liquid of a silver particle, and a resin constituent, as an acid anhydride, resol mold phenol resin (the Gunei Chemical Industry Co., Ltd. make, PL-2211) was mixed as the 6.8 mass sections and thermosetting resin, and mixed the toluene 35 mass section as 5 mass sections and an organic solvent, stirred methyl hexahydro phthalic anhydride (Me-HHPA), and attained equalization. After considering as the condition mixed and acquired that the silver particle distributed to homogeneity in the resin constituent, the prepared conductive metal ink was filtered using the mesh-size:0.5micrometer poly tetrapod ethylene filter, and processing except the air bubbles currently mixed was performed. In addition, the liquid viscosity of the prepared conductive metal ink is 10 Pa-s.

[0048] Subsequently, the ink cartridge of the print head of an ink jet method was filled up with conductive metal ink [ finishing / degassing bubble processing ]. The printer of dedication was equipped with the print head filled up with this conductive metal ink. In this example, printing nature was verified about the both sides of a thermal method and a piezo method as a print head of this ink jet method, respectively. In a thermal method and a piezo method, the average volume of the drop injected is 4pl(s) and 4pl(s), respectively. Therefore, printing of the average outer diameter of 16 micrometers and the shape of a 18-micrometer dot is possible respectively by injection and spreading of this drop. In each of a thermal method and a piezo method, 5 micrometers of thickness and a straight-line pattern with a line breadth of 100 micrometers were printed by the ink jet method on the glass substrate using this conductive metal ink. The thermosetting resin contained in the conductive metal ink on a glass substrate by performing two steps of heat treatments for 210 more degree-Cx 60 minutes for 150 degree-Cx 30 minutes was hardened after this printing.

[0049] Items, such as line breadth, Rhine spacing, surface surface smoothness after heat curing, and thickness, were measured after heat-curing processing, and the printing nature was evaluated. The repeatability of the configuration and dimension of the drawn pattern is very high, and does not have a change with a target, and is stable. the change of line breadth is max under the consistency of dot-like printing which is alike, respectively and can set of said thermal method and a piezo method (resolving power), and the conditions of 600dpi and 720dpi (dots per inch), and it is said 10% or less of diameter of a dot, and, more specifically, some contraction is [ the variation in 3 micrometers and thickness of the average thickness of a certain thing ] 20% or less

in connection with heat curing. In addition, the blinding of the conductive metal ink in the regurgitation nozzle section of the print head of the used ink jet method was not produced at all, either. In addition, the specific resistance of the metal circuit pattern obtained by the aforementioned two-step heat treatment is  $2.8 \times 10^{-5}$ . High repeatability showed omega-cm and a good value.

[0050]

[Effect of the Invention] By the formation approach of a circuit pattern of using the ink jet print processes of this invention In case a conductive metal paste performs drawing formation of the circuit pattern of a wiring substrate using an ink jet method, the conductive metal paste to be used It is the conductive metal paste which comes to distribute the ultra-fine particle of detailed mean particle diameter to homogeneity in a resin constituent. The ultra-fine particle of detailed mean particle diameter It is chosen as the range the mean particle diameter of whose is 1–100nm. An ultra-fine particle front face As a radical in which the metallic element contained in this ultra-fine particle and coordination-association are possible It considers as the condition of having been covered with one or more sorts of compounds which have nitrogen, oxygen, and a radical containing a sulfur atom. On the other hand, a resin constituent The thermosetting resin component which functions as an organic binder, and when it heats, nitrogen, After considering as oxygen and the component which has reactivity with the radical containing a sulfur atom, for example, an organic acid anhydride, its derivative or an organic acid, and the thing that contained the organic solvent more than a kind at least A conductive metal paste is made into a minute drop with the drawing means of an ink jet method. In the temperature at which heat curing of said thermosetting resin is made at least in the process which injects and applies on a substrate and draws a circuit pattern, and the spreading film of the drawn conductive metal paste As a result of forming a circuit pattern through the process to heat-treat, it combines with heat curing of a thermosetting resin component. A reaction with an organic acid anhydride, its derivative, or an organic acid removes the compound molecular layer which covers an ultra-fine particle front face. Since the conductive layer of the shape of a network which is made to perform welding in the low temperature between ultra-fine particles, and has precise electric contact is formed In connection with using an ultra-fine particle, it has the advantage which can produce the wiring circuit which shows the conductivity which is a high precision and was excellent in the pattern of detailed line breadth with high repeatability. In addition, it accompanies using the conductive metal paste of said configuration, and the high flow stability which is not acquired in the flow path by contact of a mere particle and

its repeatability can be secured, further, since the resin which carries out heat hardening is included, the adhesion force over a substrate is also good and, moreover, printing production of the super-fine circuit which the variation in thickness does not have substantially, either can be carried out simple.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-324966

(P2002-324966A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

H 0 5 K 3/10

H 0 5 K 3/10

D 2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

C 0 9 D 5/24

4 J 0 3 8

C 0 9 D 5/24

201/00

5 E 3 4 3

201/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-125967(P2001-125967)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(71) 出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(72) 発明者 後藤 英之

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 上田 雅行

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性金属ペーストをインクジェット印刷法を利用して基板上に噴射・塗布し、また焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、低抵抗かつ超微細な回路パターンを形成できる、新規な回路パターンの形成方法の提供。

【解決手段】 インクジェット方式を利用して、配線基板の回路パターンの描画形成を行う際、用いる導電性金属ペーストは、樹脂組成物中に、平均粒子径が1~100nmの金属超微粒子を均一に分散させ、その表面は、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆されたものとし、樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分、加熱した際、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含んだものとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インクジェット方式を利用して、導電性金属ペーストにより配線基板の回路パターンを描画形成を行う方法であって、

用いる前記導電性金属ペーストは、有機溶剤を含む樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストであり、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が 1～100nm の範囲に選択され、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物 1 種以上により被覆されており、インクジェット方式の描画手段で微小な液滴として、基板上に噴射・塗布して、前記導電性金属ペーストの塗布膜からなる回路パターンを描画する工程と、描画された導電性金属ペーストの塗布膜を、少なくとも前記熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度において、加熱処理する工程とを有することを特徴とするインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法。

【請求項 2】 前記樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分、加熱した際、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物 1 種以上に対して、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含んでいることを特徴とする請求項 1 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 3】 回路パターンを描画する工程において、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物 1 種以上により被覆された金属超微粒子を有機溶剤中に分散してなる液と、

前記樹脂組成物を構成する、熱硬化性樹脂成分、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、ならびに有機溶剤を含む液とを、

個々のインクジェット方式の描画手段を利用して、基板上に噴射・塗布し、両液を基板上において混和して、導電性金属ペーストによる塗布膜を形成することを特徴とする請求項 2 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 4】 前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を用いることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 5】 導電性金属ペーストに含有される、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2 種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 6】 少なくとも前記熱硬化性樹脂の熱硬化が

なされる温度において、加熱処理する工程において、更に、描画された塗布膜中の導電性金属ペーストに含有される前記金属微粒子同士の焼結をも行うことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 7】 インクジェット方式の前記描画手段は、加熱発泡により気泡を発生し、液滴の吐出を行うサーマル方式の描画手段であり、

用いる前記導電性金属ペースト中に含有される一種以上の有機溶剤は、その沸点が、前記加熱発泡の加熱温度未満であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 8】 インクジェット方式の前記描画手段は、ピエゾ素子を利用する圧縮により、液滴の吐出を行うピエゾ方式の描画手段であり、

用いる前記導電性金属ペースト中に含有される一種以上の有機溶剤は、その沸点が、前記の少なくとも熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度以下であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 9】 前記導電性金属ペースト中、金属超微粒子 100 質量部当たり、前記有機溶剤を含む樹脂組成物が、50～300 質量部の範囲で含まれ、うち、前記有機溶剤は、20～270 質量部の範囲で含まれていることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載される回路パターンの形成方法。

【請求項 10】 前記樹脂組成物に用いる、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分は、前記有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を、重合剤として、加熱重合可能な熱硬化製樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載される回路パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット印刷法を利用する、導電性金属ペーストによる回路パターンの形成方法に関し、より具体的には、リジッドおよびフレキシブルなプリント基板、IC チップ、ガラス基板、セラミック基板等におけるデジタル高密度配線に対応した低インピーダンスでかつ極めて微細な回路パターンを、超ファイン印刷用導電性金属ペーストにより、インクジェット印刷法を利用して形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プリント配線板上に回路パターンを描画して形成する方法としては、多くの場合、スクリーン印刷、特には、メタルマスクを用いて、導電性金属ペーストを塗布し、次いで加熱硬化させることにより、所望の低抵抗な回路パターン形成を行っている。このスクリーン印刷法を利用する描画方法は、形成される回路パターンの線幅が極端に狭くない分野に広く適用され、用いる導電性金属ペーストとしては、平均粒子径が 0.5～2



0  $\mu$ mの金属粉を熱硬化性樹脂組成物に分散したものが通常用いられている。また、描画される回路パターンの膜厚は、形成される最小線幅に応じて、膜厚／最小線幅の比、アスペクト比が極端に小さくならない範囲に選択されている。

【0003】一方、近年の情報端末の急速な小型化に伴い、それに搭載されるプリント配線板の配線ピッチの狭小化も進み、具体的には、半導体内回路のファイン化に伴い、プリント配線板上に形成される回路パターンの最小線幅、膜厚もますます狭くなる。例えば、数ミクロン程度の膜厚になると、平均粒子径が0.5  $\mu$ m以上の金属粉を利用する従来の金属ペーストを利用する際には、含有される金属粉の粒径が相対的に大きすぎるため、十分な対応ができなくなる。具体的には、場合によっては、数ミクロン程度しかない厚さ方向には、金属粒子が2～3個しか存在しない状態になり、結果として、膜厚分布が相対的に大きく、導通性のバラツキが顕著となることもある。加えて、金属粒子が数個しか存在しない場合、部分的に粒子同士の接触に不良が生じた際、導通性が大きく損なわれる要因ともなる。

【0004】また、スクリーン印刷に用いるメタルマスク自体、その構造上、所望の機械的強度を保持するため、その薄膜化には限度があり、メタルマスク自体の厚さに応じて、隣り合う回路間の幅にも自ずから限界がある。例えば、回路間の間隔が0.3mm以下の高密度な電子部品の実装を行うことを目指す際には、スクリーン印刷法を利用する回路パターンの描画を、高い再現性で行うことは困難となる。それに対して、インクジェット方式の描画法、あるいは、ノズルまたはニードルを利用して金属ペーストを吐出する方法では、吐射する微小な液滴状の金属ペーストを用いて、直接描画を行うので、描画可能な最小線幅、ならびに、回路間の最小間隔は、噴射することにより塗布する液滴状の金属ペースト量のみ依存するものとなる。従って、吐射する液滴状の金属ペーストをより微小なものとする、選択的に、極めて狭い範囲のみに塗布することが可能となり、例えば、回路間の間隔が0.3mm以下の高密度な回路パターンの作製にも適用できる。

【0005】加えて、インクジェット方式の描画法を利用すると、回路パターン形状が複雑なもの、例えば、細い線幅部と広いベタ印刷領域が混在する際にも、原理的には、その膜厚は、単位面積当たりに塗布する液滴状の金属ペースト量のみで決定されるため、高い膜厚の均一性を達成することも可能となる。なお、その際にも、例えば、数ミクロン程度の膜厚になると、平均粒子径が0.5  $\mu$ m以上の金属粉を利用する従来の金属ペーストを利用すると、上述するスクリーン印刷法を用いる際と同様に、含有される金属粉の粒径が相対的に大きすぎるため、十分な対応ができなくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】つまり、回路パターンの形成にインクジェット方式の描画法を利用する際、その高い描画分解能を十分に発揮する上では、利用する導電性金属ペーストとして、含有される金属粉の粒径も十分に微細なものとする必要がある。例えば、利用する導電性金属ペーストとして、極めて粒子径の小さな金属超微粒子を含有するものを利用することが必要となる。

【0007】極めて粒子径の小さな金属超微粒子、少なくとも、平均粒子径が100nm以下である金属超微粒子の製造方法の一つとして、特開平3-34211号公報には、ガス中蒸発法を用いて調製される10nm以下の金属超微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。また、特開平11-319538号公報などには、還元剤にアミン化合物を用いる還元析出法を利用して、平均粒子径が数nm～数10nm程度の金属超微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。この特開平11-319538号公報などに開示される平均粒子径数nm～数10nm程度の金属超微粒子は、コロイド状態を維持するためにその表面が高分子樹脂などで被覆されているものである。

【0008】このような平均粒子径が1～100nmと非常に細かい金属微粒子で構成される金属ペーストを利用すると、微細な線幅、それに対応する薄い膜厚とした際にも、原理的には用いる金属粒子の粒子径に起因する厚さの不均一性を大幅に低減することが可能となる。この利点を生かし、平均粒子径が数nm～数10nm程度の金属超微粒子を含有する導電性金属ペーストを、回路パターンの形成にインクジェット方式の描画法に利用することが望まれる。換言するならば、インクジェット方式の描画法に利用するに適する形態の金属超微粒子を含有する導電性金属ペーストとし、それを用いるインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法の開発が望まれる。

【0009】一般に平均粒子径数nm～数10nm程度の金属超微粒子はその融点よりも格段に低い温度（例えば、銀であれば200℃）で焼結することが知られている。この低温焼結は、金属の超微粒子においては、十分にその粒子径を小さくすると、粒子表面に存在するエネルギー状態の高い原子の全体に占める割合が大きくなり、金属原子の表面拡散が無視し得ないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなされ焼結が行われるためである。一方、この性質は、室温近傍においても、金属超微粒子の表面相互が直接接触すると、凝集体を形成するという現象を生じさせる。前記の凝集体形成は、極めて微細な金属微粒子が密な充填状態を形成する結果達成される、厚さの均一性向上効果を損なう要因となる。さらに、密な充填状態を形成することで、全体として、所望の導電性を達成している効果を、予め部分的に凝集体を形成した構造が混入す

ると、密な充填状態を高い再現性で達成できなくなる一因となる。

【0010】加えて、金属の超微粒子表面では、通常の金属塊表面より、金属原子の表面拡散が活発であるだけでなく、化学的な反応性も増しており、例えば、酸素に曝されるとより速やかに表面酸化が進行する。その際には、金属の超微粒子表面における低温焼結の利点は損なわれ、表面酸化で形成される酸化皮膜の影響を排するに必要な、比較的高い温度での加熱処理によって、初め

て、超微粒子相互の焼結が達成できる状態となる。従って、形成される酸化皮膜の多少に依存して、導電性のバラツキを生じさせる要因となる。

【0011】特に、インクジェット法を利用して、金属超微粒子を含有する導電性金属ペーストを噴射・塗布する際には、吐出される微細な液滴中に含有される金属超微粒子量の均一性が不可欠である。すなわち、導電性金属ペースト中に含有される金属超微粒子は、分散溶媒中に、均一に分散された状態であることも必須な要件となる。具体的には、利用するインクジェット・プリンター・ヘッドに付属する容器中に保持する間に、金属超微粒子の凝集分離が生じる、あるいは、沈降分離を生じるなどの現象を抑制する必要もある。また、インクジェット・プリンター・ヘッドの吐出ノズル先端などに、上述する凝集体形成した金属超微粒子の塊が付着する事態が生じてはならないことは勿論のことである。以上に述べたインクジェット法を利用する際に固有な不具合を回避でき、高い膜厚の均一性で、加えて、良好な導電性をも達成できる、金属超微粒子を含有する導電性金属ペーストを用いるインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法の開発が望まれる。

【0012】本発明は前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体として、金属超微粒子を用いて、保管した際にも含有される金属超微粒子の凝集体形成、あるいは、沈降分離を抑制しつつ、かかる金属超微粒子を均一に分散する導電性金属ペーストを、インクジェット印刷法を利用して基板上に噴射・塗布し、また、焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ超微細な回路パターンを形成できる、新規なインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく、鋭意研究を進めた結果、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体として、平均粒子径が1～100nmの金属超微粒子を用いる場合、導電性金属ペースト自体を調製する際には、安定化されたコロイド状態は、耐凝集性を向上する上では好ましいものの、バインダー成分として含有される熱硬化性樹脂を加熱硬化させる際、前記コロイド状態の維持に貢献している、金属

の超微粒子表面を被覆する分子層がそのまま残留していると、優れた導電性を達成する上で不可欠な、金属の超微粒子相互間での、低温度における焼結に因る接触界面の融着が阻害を受けることを見出した。かかる知見に基づき、さらなる研究・検討を進めた結果、導電性金属ペースト自体を調製し、室温近くで保管する間は、安定化されたコロイド状態の維持に貢献する、金属の超微粒子表面を被覆する分子層を設け、一方、低温硬化型の熱硬化性樹脂を加熱硬化させる時点では、前記表面を被覆する分子層を有効に除去することが可能な構成とすると、適正な温度において加熱硬化させた熱硬化性樹脂（有機バインダー）成分により、十分な基板との接着性を持ち、均一にコロイド状に分散している金属超微粒子を用いていることによる、表面形状の平滑性、また、インクジェット法による超微細な回路描画性の利点を保持しつつ、形成される薄膜配線パターンに付与される導電性は十分に高く、またその再現性も高く保つことが可能であることを見出した。

【0014】すなわち、本発明のインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法は、インクジェット方式を利用して、導電性金属ペーストにより配線基板の回路パターンの描画形成を行う方法であって、用いる前記導電性金属ペーストは、有機溶剤を含む樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストであり、前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆されており、インクジェット方式の描画手段で微小な液滴として、基板上に噴射・塗布して、前記導電性金属ペーストの塗布膜からなる回路パターンを描画する工程と、描画された導電性金属ペーストの塗布膜を、少なくとも前記熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度において、加熱処理する工程とを有することを特徴とするインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法である。その際、前記樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分、加熱した際、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上に対して、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含んでいることが好ましい。

【0015】さらには、回路パターンを描画する工程において、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された金属超微粒子を有機溶剤中に分散してなる液と、前記樹脂組成物を構成する、熱硬化性樹脂成分、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、ならびに有機溶剤を含む液とを、個々のインクジェット方式の描画手段を利用して、基板上に噴射・塗布し、両液を基板上において混和し

て、導電性金属ペーストによる塗布膜を形成することを特徴とする回路パターン形成方法とすることもできる。なお、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を用いることが好ましい。

【0016】一方、導電性金属ペーストに含有される、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする回路パターン形成方法とすることができる。

【0017】また、本発明の回路パターン形成方法では、少なくとも前記熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度において、加熱処理する工程において、更に、描画された塗布膜中の導電性金属ペーストに含有される前記金属超微粒子同士の焼結をも行うこともでき、且つ好ましい。

【0018】例えば、インクジェット方式の前記描画手段は、加熱発泡により気泡を発生し、液滴の吐出を行うサーマル方式の描画手段であり、用いる前記導電性金属ペースト中に含有される一種以上の有機溶剤は、その沸点が、前記加熱発泡の加熱温度未満であることを特徴とする回路パターン形成方法とすることができる。あるいは、インクジェット方式の前記描画手段は、ピエゾ素子を利用する圧縮により、液滴の吐出を行うピエゾ方式の描画手段であり、用いる前記導電性金属ペースト中に含有される一種以上の有機溶剤は、その沸点が、前記の少なくとも熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度以下であることを特徴とする回路パターン形成方法とすることもできる。

【0019】好ましくは、回路パターン形成に用いる前記導電性金属ペースト中、金属超微粒子100質量部当たり、前記有機溶剤を含む樹脂組成物が、50～300質量部の範囲で含まれ、うち、前記有機溶剤は、20～270質量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0020】本発明の回路パターン形成方法では、例えば、前記樹脂組成物に用いる、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分は、前記有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を、重合剤として、加熱重合可能な熱硬化製樹脂であることがより好ましい。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のインクジェット印刷法を利用する回路パターン形成方法をより詳細に説明する。

【0022】本発明の回路パターン形成方法は、その主な用途は、従来のスクリーン印刷法やディスペンス印刷法では高い再現性で描画することが容易ではなかった、最小ドット状の印刷を用いて、デジタル高密度配線

に対応した低インピーダンスでかつ極めて微細な回路形成、層間接合の形成に利用される超ファイン印刷用であるため、導電性媒体として含有する金属超微粒子は、目標とする超ファイン印刷の線幅、ならびに、加熱硬化後の膜厚に応じて、その平均粒子径は1～100nmの範囲に選択する。好ましくは、平均粒子径を2～10nmの範囲に選択する。

【0023】このように、極めて微細な金属超微粒子を用いる際には、分散溶媒中に浸された状態であっても、金属粒子同士が接触すると、各々の金属超微粒子が付着することにより凝集をおこし、そのような凝集体は、本発明が目的とする超ファイン印刷用には適さないものとなる。この粒子同士の凝集を防ぐために、金属超微粒子の表面に低分子による被覆層を設け、熱硬化性樹脂成分を溶解する溶液中に分散された状態となっているものを利用する。

【0024】加えて、本発明の回路パターン形成方法においては、基板上に塗布された導電性金属ペーストについて、含有される熱硬化性樹脂成分を加熱硬化する際、導電性媒体として含有する金属超微粒子同士、その接触界面における融着を起こすように、金属超微粒子の表面には、酸化膜が実質的に存在しない状態となっているものを利用する。具体的には、金属超微粒子自体の表面は酸化皮膜は存在しないものの、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とすることで、金属超微粒子が互いにその金属表面が直接接触しない状態とする。

【0025】この表面の被覆に利用される化合物は、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、イオウ原子上に孤立電子対を有する基を利用するもので、例えば、窒素原子を含む基として、アミノ基が挙げられる。また、イオウ原子を含む基としては、スルファニル基(—SH)、スルフィド型のスルファンジイル基(—S—)が挙げられる。また、酸素原子を含む基としては、ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基(—O—)が挙げられる。

【0026】利用可能なアミノ基を有する化合物の代表として、アルキルアミンを挙げることができる。なお、かかるアルキルアミンは、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは100℃以上となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが必要であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C4～C20が用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するも

のが用いられる。例えば、前記 C 8 ~ C 18 の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、かかる配位的な結合を形成する上では、第一級アミン型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級アミン型、ならびに、第三級アミン型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジアミン型、1, 3-ジアミン型など、近接する二以上のアミノ基が結合に関与する化合物も利用可能である。

【0027】また、利用可能なスルファニル基(-SH)を有する化合物の代表として、アルカンチオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンチオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは100℃以上となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルカンチオールとして、そのアルキル基は、C 4 ~ C 20 が用いられ、さらに好ましくは C 8 ~ C 18 の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にスルファニル基(-SH)を有するものが用いられる。例えば、前記 C 8 ~ C 18 の範囲のアルカンチオールは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、第一級チオール型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級チオール型、ならびに、第三級チオール型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジチオール型などの、二以上のスルファニル基(-SH)が結合に関与するものも、利用可能である。

【0028】また、利用可能なヒドロキシ基を有する化合物の代表として、アルカンジオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンジオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、通常、100℃以下の範囲となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、1, 2-ジオール型などの、二以上のヒドロキシ基が結合に関与するものなどが、より好適に利用可能である。

【0029】加えて、本発明の回路パターンの形成方法においては、利用する導電性金属ペーストには、有機バ

インダーとして機能する熱硬化性樹脂成分が必須成分として含有される。かかる熱硬化性樹脂成分は、塗布された導電性金属ペーストを加熱・硬化した際、含まれる金属超微粒子相互の接触と、基板に対する接着性を付与する機能を有する。従って、一般の導電性金属ペーストに利用される有機バインダー、熱硬化性樹脂を利用することができる。例えば、以下に例示する熱硬化性樹脂成分から、目標とする加熱・硬化温度に応じて、かかる温度での加熱処理により、十分な硬化がなされる樹脂成分を1種類以上選択して利用するとよい。具体的には、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、オリゴエステルアクリレート樹脂、キシレン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂などを挙げることができる。なかでも、フェノール樹脂、エポキシ樹脂は、超微細な回路形成をする際にも、密着性が良好であり、勿論、硬化物物性も導電性ペーストに適するので、本発明に利用する樹脂成分としてより好ましいものである。

【0030】これら熱硬化性樹脂成分の含有量は、金属超微粒子の全体体積と、その粒子間に存在する空隙の比率に応じて、適宜選択すべきものであるが、通常、金属超微粒子100質量部当たり、1~30質量部、好ましくは、3~20質量部の範囲に選択するとよい。この有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂に加えて、加熱した際、前記金属超微粒子の表面を被覆する分子層を形成する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上に対して、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、例えば有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸、好ましくは、酸無水物または酸無水物誘導体を含有させる。

【0031】この窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、例えば酸無水物または酸無水物誘導体は、主に、上述する金属超微粒子の表面を被覆する、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物による付着層を除去するために利用される。すなわち、加熱した際、室温付近では付着層を形成している化合物中の、窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応する結果、その反応後、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基は、金属超微粒子表面において、表面の金属原子と配位的な結合を形成することが困難となり、結果的に除去がなされる。この除去機能は、導電性金属ペーストの塗布膜形成を終了するまでは発揮されず、その後、含有される熱硬化性樹脂成分の熱硬化を行う加熱過程において、初めて発揮されるものとなる。なお、用いられる熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂などでは、かかる用途で含有される酸無水物または酸無水物誘導体は、その硬化剤となる場合もある。その際には、この酸無水物または酸無水物誘導体は、熱

硬化の際、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などと反応し、アミド、チオエステル、エステルを形成するために利用される以外に、エポキシ樹脂などに対する硬化剤としても消費される。従って、上記アミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などに含まれる末端アミノ基、スルファニル基（ $-SH$ ）、ヒドロキシ基の総和に従って定まる添加量を超えて添加するとよい。なお、例えば、アミン化合物の末端アミノ基も、エポキシ樹脂などと反応するため、この酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、用いるアルキルアミンなどの種類と、その含有量に応じて、さらには、利用される熱硬化性樹脂の種類、その反応性をも考慮に入れ、適宜選択される。

【0032】従って、金属超微粒子表面を被覆する化合物を、前記熱硬化性樹脂成分に対する加熱硬化時に、熱的な離脱に加えて、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、例えば、酸無水物または酸無水物誘導体と反応させて、効率的にかかる被覆層を排除して、金属超微粒子が相互に直接接触可能とする。その結果、熱硬化性樹脂成分の硬化とともに、金属超微粒子自体の特質である、低温での焼結が進行し、全体として、金属微粒子は密に充填した状態で、焼結による融着が達成でき、形成される緻密なネットワーク状の導通経路が、良好な電導性を与える。

【0033】前記の反応性を示す限り、利用される有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸は特に限定されるものではない。例えば、利用可能な有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクチル酸などのC1～C10の直鎖または分岐した飽和カルボン酸、ならびにアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、安息香酸、ソルビン酸などの不飽和カルボン酸、ならびに、シュウ酸、マロン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの二塩基酸など、種々のカルボン酸に加えて、カルボキシル基に代えて、リン酸基（ $-O-P(O)(OH)_2$ ）あるいは、スルホ基（ $-SO_3H$ ）を有する、リン酸エステル、スルホン酸などのその他の有機酸を挙げることができる。

【0034】また、好適に利用できる有機の酸無水物もしくは酸無水物の誘導体として、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）などの芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物などの環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリ

セバシン酸無水物などの脂肪族酸無水物を挙げることができる。この中でも、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、およびこれらの誘導体は、本発明が目的とする比較的に低い加熱硬化温度においても、例えば、アミン化合物の末端アミノ基などに対して適度な反応性を有することから好適に用いられる。

【0035】本発明の回路パターン形成方法において、利用する導電性金属ペーストは、塗布後に加熱硬化処理を行うものの、その塗布する際には、前記表面に分子の被覆層を設けた金属超微粒子を、溶液形状の樹脂組成物、すなわち、上記有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分、加熱した際、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、例えば有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含んでいる溶液を分散媒体として、その中に均一に分散したものとする。その際に利用する有機溶剤は、樹脂組成物を調製する際、その溶媒としての機能を有し、また、用いる金属超微粒子の表面を被覆している、アミン化合物などの化合物の付着層を溶出することのない有機溶剤が好適に利用される。

【0036】この二種の用途に用いられる有機溶剤は、異なる種類のものを用いることもできるが、同じ有機溶剤を用いることが好ましい。なお、前記の二種の用途に利用できる限り、その種類は限定されるものではないが、金属超微粒子の表面に付着層を形成している化合物、例えば、アルキルアミンなどの溶解性が高すぎ、金属超微粒子表面の付着層が消失するような高い極性を有する溶剤ではなく、非極性溶剤あるいは低極性溶剤を選択することが好ましい。加えて、本発明の回路パターン形成方法では、塗布後、導電性金属ペーストを加熱硬化を行う温度において、かかる有機溶剤は、比較的速やかに蒸散でき、その間に熱分解などを起こすことがない程度には熱的な安定性を有することが好ましい。また、微細なラインを形成する際、その塗布の工程において、導電性金属ペーストをインクジェット法を利用して、微小な液滴として噴射・塗布するため、前記の吐出に好適な液粘度範囲に維持することも必要となる。そのハンドリング性の面を考慮すると、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的到高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤、例えば、テルピネオール、ミネラルスピリット、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、メシチレンなどが好適に利用でき、さらには、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタンなども用いることができる。

【0037】かかる有機溶剤の含有量は、それが溶解すべき、前記熱硬化性樹脂成分、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸などの量に拠って選択させる。その際、通常、回路パターンの形成に用いる前記導電性金属ペースト中、金属超微粒子100質量部当たり、前

10

20

30

40

50



記有機溶剤を含む樹脂組成物が、50～300質量部の範囲で含まれ、うち、前記有機溶剤は、20～270質量部の範囲で含まれていることが好ましい。この樹脂組成物は、熱硬化性樹脂成分として、上記の熱硬化性樹脂と、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、さらには、その他の汎用される添加成分をも含むことができる。例えば、重合剤（硬化剤）として、有機の酸無水物またはその誘導体を利用して、加熱重合可能な熱硬化性樹脂なども好ましい。

【0038】その際、導電性金属ペーストに含有される、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子を、目的に応じて、適宜選択することができる。通常目的では、金、銀、銅、白金など、それ自体の電気伝導性に優れる金属からなる微粒子を利用することが多い。なお、合金微粒子を用いる際には、通常、熱硬化性樹脂成分の熱硬化温度より、かかる合金の融点が高いものを用いる際に、本発明の効果が発揮されるものとなる。

【0039】本発明の回路パターン形成方法では、これらの成分を含む導電性金属ペーストをインクジェット法を利用して、微小な液滴として、基板上に目的とするパターン形状となるように噴射・塗布する。目標とする最小線幅、ライン間隔に応じて、例えば、塗布されるドットの平均径を10～20 $\mu$ mの範囲に選択し、また、このドットの平均径の選択に併せて、前記微小な液滴量は自ずから定まる。すなわち、インクジェット法を利用して微小な液滴を吐出する際、その微小な液滴量は、利用するインクジェット・プリンター・ヘッド自体の性能に依存するため、目的とする液滴量に適合するプリンター・ヘッドを選択して用いる。例えば、吐出用のノズル内径は、平均液滴量を2～100plの範囲とする際、それに対応させて、適宜選択する。

【0040】なお、塗布膜を形成する導電性金属ペーストは、予め樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストとした上で、インクジェット法を利用して描画する形態をとることができるのは勿論のことであるが、例えば、金属超微粒子を有機溶剤中に分散した液と、その他の樹脂組成物を構成する成分を含む液とに分け、この二液を個々に微小な液滴として塗布し、両液を混和して、導電性金属ペーストの塗布膜とすることも可能である。この二液混合型の導電性金属ペースト塗布膜形成法を用いる際には、両液滴の密な接触・重ね合わせが達成されるように、利用するインクジェット・プリンター・ヘッドそれぞれの吐出用のノズルの位置合わせ制御を行う。また、両液の液滴量は、混和がなされた状態において、各成分

が所望とする含有比率となるように調整することは勿論のことである。その後、加熱し、熱硬化樹脂成分の熱硬化と、金属超微粒子相互の低温焼結・融着は、予め混合した一液型の導電性金属ペーストを用いる際と、実質的に同じものとなる。

【0041】加えて、かかる二液混合型の導電性金属ペーストを利用する際には、金属超微粒子を有機溶剤中に分散した液と、その他の樹脂組成物を構成する成分を含む液とを個々に噴射・塗布するため、それぞれの液粘度は、適正な吐出が達成可能な範囲に選択することが必要となる。場合によっては、それぞれに含有される有機溶剤の量を合計すると、予め混合した一液型の導電性金属ペーストにおける有機溶剤の量と比較して、より多くなることもあるが、その際には、塗布膜形成中、あるいは、塗布膜形成後、後の加熱工程において、好適となる有機溶剤の含有比率まで減ずるため、有機溶剤の蒸散を行う工程を設けることが好ましい。

【0042】また、利用するインクジェット・プリンター・ヘッドには、加熱発泡（バブル）を利用してインクを吐出するサーマル方式と、圧電素子を利用してインクの吐出を行うピエゾ方式の二つがあり、本発明の回路パターンの形成方法では、用いる金属微粒子ペーストのドット状噴射・塗布による描画には、前記サーマル方式、ピエゾ方式のいずれの方法をも用いることができる。利用するインクジェット・プリンター・ヘッドの方式に依存して、利用する導電性金属ペーストの液粘度を調整する必要があり、例えば、有機溶剤の添加量を調整して、最終液粘度を、0.5～30Pa・sの範囲、好ましくは、1～5Pa・sの範囲に選択することが望ましい。また、サーマル方式を利用する場合、加熱発泡（バブル）が可能な有機溶剤、具体的には、その沸点がサーマル方式の加熱温度より低い有機溶剤を選択する必要がある。

【0043】本発明の回路パターン形成方法においては、以上に述べたインクジェット法を利用する際に適合する組成を選択した導電性金属ペーストを、インクジェット・プリンター・ヘッドの液溜（容器）に入れ、前記する微細なドット状の塗布を行い、各ドットが互いに重なり合うようにすることで、所望の最小線幅から、広い範囲のパターンまで、パターンの形状に依らず、同じ精度で回路形成を行うことができる。加えて、形成される回路膜厚に関しても、複数層の塗布を行うことで、高い自由度で膜厚を選択できる利点をも有する。さらには、同一工程において作製される回路パターン中に、設計膜厚が異なる領域を有する際にも、それらを同じ精度で形成することが可能となる。

【0044】一方、インクジェット・プリンター・ヘッドの液溜（容器）に入れられる導電性金属ペーストは、室温あるいは、保管する際、想定される上限温度の範囲においては、前記する有機の酸無水物などと金属微粒子

10

20

30

40

50

表面を被覆する化合物の末端アミノ基などとの反応は実質的に進行しないため、本発明の導電性金属ペーストにおいて、含有される熱硬化性樹脂成分を加熱硬化するため、所定の温度まで加熱しない限り、金属超微粒子の表面を緻密に被覆しているアミン化合物などの分子層は安定に維持される。その作用により、保管時の耐凝集性は高く維持され、また、水分や大気中の酸素分子に因る金属超微粒子の表面の自然酸化膜の形成も抑制される。加えて、含有されている金属超微粒子は、吐出されるまでの間、均一な分散状態を維持されているので、吐出用ノズル部に付着して、塗布液滴量のバラツキを起こすこともなく、凝集分離や沈降により、分散濃度のバラツキを生じさせることもないものとなる。

#### 【0045】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。この実施例は、本発明の最良の実施の形態の一例ではあるものの、本発明はこの実施例により限定を受けるものではない。

【0046】（実施例1）市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー、真空冶金（株））、具体的には、銀微粒子100質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン15質量部、有機溶剤として、ターピネオール75質量部を含む平均粒径8nmの銀微粒子の分散液を利用して、銀超微粒子の導電性金属ペースト（インク）を調製した。

【0047】導電性金属インクは、銀微粒子の分散液と、その分散液中の銀微粒子100質量部当たり、樹脂組成物を形成する各成分として、酸無水物として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（Me-HHPA）を6.8質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部、有機溶剤として、トルエン35質量部とを混合し、攪拌して、均一化を図った。混合して得られる、樹脂組成物中に銀微粒子が均一に分散した状態とした後、調製された導電性金属インクを、メッシュサイズ：0.5μmのポリテトラエチレンフィルターを用いてろ過し、混入している気泡を除く処理を施した。なお、調製された導電性金属インクの液粘度は、10Pa・sである。

【0048】次いで、インクジェット方式のプリント・ヘッドのインクカートリッジに、脱気泡処理済みの導電性金属インクを充填した。この導電性金属インクを充填したプリント・ヘッドは、専用のプリンターに装着した。本実施例では、このインクジェット方式のプリント・ヘッドとして、サーマル方式とピエゾ方式の双方について、それぞれ印刷性を検証した。サーマル方式ならびにピエゾ方式では、それぞれ、噴射される液滴の平均液量は4p1ならびに4p1である。従って、この液滴の噴射・塗布により、それぞれ平均外径16μmならびに18μmのドット状の印字が可能である。サーマル方式ならびにピエゾ方式のそれぞれにおいて、この導電性金

属インクを用いて、ガラス基板上に、膜厚5μm、100μmの線幅の直線パターンをインクジェット方式で印刷した。この印刷後、ガラス基板上の導電性金属インクを、150℃×30分、更に210℃×60分の二段階の熱処理を施し、含まれる熱硬化性樹脂の硬化を行った。

【0049】熱硬化処理後、線幅、ライン間隔、熱硬化後の表面平坦性、膜厚などの項目を測定し、その印刷性を評価した。描画されたパターンの形状・寸法の再現性は非常に高く、また、目標との変移なく、安定している。より具体的には、線幅の変移は、前記サーマル方式ならびにピエゾ方式のそれぞれにおけるドット状の印字の密度（分解能）、600dpiと720dpi（ドット／インチ）の条件下で、最大で、前記ドット径の10%以下であり、また、熱硬化に伴い、若干の収縮はあるものの、平均膜厚は3μm、膜厚のバラツキは20%以下である。加えて、用いたインクジェット方式のプリント・ヘッドの吐出ノズル部における、導電性金属インクを目詰まりも全く生じなかった。なお、前記の二段階熱処理により、得られる金属配線パターンの比抵抗は、 $2.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な値を、高い再現性で示した。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明のインクジェット印刷法を利用する回路パターンの形成方法では、インクジェット方式を利用して、導電性金属ペーストにより配線基板の回路パターンの描画形成を行う際、用いる導電性金属ペーストは、樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストであり、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とし、一方、樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する熱硬化性樹脂成分、加熱した際、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する成分、例えば有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含んだものとした上で、インクジェット方式の描画手段で導電性金属ペーストを微小な液滴として、基板上に噴射・塗布して、回路パターンを描画する工程、描画された導電性金属ペーストの塗布膜を、少なくとも前記熱硬化性樹脂の熱硬化がなされる温度において、加熱処理する工程とを経て、回路パターンを形成する結果、熱硬化性樹脂成分の熱硬化に併せて、金属超微粒子表面を被覆する化合物分子層を、例えば、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸との反応によって除去し、金属超微粒子相互の低温での融着を行わせ、緻密な電氣的接触を有するネットワーク状の導電性層を形成するので、金属超微粒子を利用することに伴

い、微細な線幅のパターンを高い精度で、また、優れた導電性を示す配線回路を高い再現性で作製できる利点を有する。加えて、前記構成の導電性金属ペーストを用いることに付随して、単なる粒子の接触による導通経路に\*

\* おいては得られない、高い導通安定性とその再現性が確保でき、さらには、加熱硬化する樹脂を含むので、基板に対する密着力も良く、しかも、膜厚のバラツキも実質的にない超ファイン回路を簡便に印刷作製できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 松葉 頼重  
茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ  
リマ化成株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 畑 憲明  
茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ  
リマ化成株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 2C056 EA04 FA03 FA04 FB05  
4J038 CF001 DA041 DA101 DA141  
DA161 DB001 DD181 DJ021  
DL031 GA02 GA08 GA13  
HA066 JA02 JA03 JA12  
JA37 JA39 JB03 JC02 JC12  
KA03 KA06 KA08 KA20 NA20  
PA19 PB09 PC03 PC08  
5E343 BB22 BB23 BB24 BB25 BB28  
BB34 BB40 BB44 BB48 BB49  
BB72 BB76 DD14 ER33 ER39  
FF02 GG02